

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-221795

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C30B 29/32  
29/64

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

A 7821-4G  
7821-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-57539

(22)出願日 平成4年(1992)2月10日

(71)出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長  
茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72)発明者 藤木 良規

茨城県つくば市下広岡410-22

(72)発明者 佐々木高義

茨城県つくば市竹園3丁目201-304

(54)【発明の名称】  $A_xMyTi_{2-y}O_4$ で示される斜方晶系の層状構造板状結晶の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】  $A_xMyTi_yO_4$ で示される斜方晶系の層状構造の板状結晶を得る。

【構成】  $A_2O$  (AはK、Rb又はCs)で示される化合物と、 $MO$ 又は $M_2O_3$  (Mは $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 又は $Mn^{3+}$ )で示される化合物と、 $TiO_2$ とを、 $(A_2O)_a(MO\text{又は}M_2O_3)_b(TiO_2)_c$  (但し、a、b、cはそれぞれ0.1~2.0)で示される組成割合に混合したものを結晶原料とし、一方、 $MoO_3$ と、 $A_2O$ とを、 $A_2O(MoO_3)_d$  (但し、dは0.5~2.0)で示される組成割合に混合したものをフラックス原料とし、該結晶原料とフラックス原料をモル百分率で10対90~50対50の混合物を1100~1300℃で加熱溶解後1000~800℃まで徐冷して、 $A_xMyTi_yO_4$  (xは0.5~1.0、yは0.25~1.0)で示される斜方晶系の層状構造の板状結晶を得る。

【効果】 陽イオン交換体、陽イオン伝導体、触媒として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $A_2O$  (但し、AはK、Rb又はCsを表わす)で示される酸化物又は加熱により $A_2O$ に分解される化合物と、一般式 $MO$ 又は $M_2O_3$  (但し、Mは $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 又は $Mn^{3+}$ を表わす)で示される酸化物又は加熱により $MO$ 若しくは $M_2O_3$ に分解される化合物と、 $TiO_2$ 又は加熱により $TiO_2$ に分解される化合物とを、一般式 $(A_2O)_a(MO又はM_2O_3)_b(TiO_2)_c$  (但し、a、b、cはそれぞれ0.1~2.0である)で示される組成割合に混合したもの、或いはこれらを固相反応させたものを結晶原料とし、一方、 $MoO_3$ 又は加熱により $MoO_3$ に分解される化合物と、一般式 $A_2O$  (但し、AはK、Rb又はCsを表わす)で示される酸化物又は加熱により $A_2O$ に分解される化合物とを、一般式 $A_2O(MoO_3)_d$  (但し、dは0.5~2.0である)で示される組成割合に混合したものをフラックス原料とし、該結晶原料とフラックス原料をモル百分率で10対90~50対50の割合で混合した混合物を1100~1300℃で加熱熔融し、該熔融体を1000~800℃まで徐冷して板状単結晶に育成することを特徴とする一般式 $A_xMyTi_z_yO_4$  (但し、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0である)で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般式 $A_xMyTi_z_yO_4$  (但し、AはK、Rb又はCs、Mは $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 又は $Mn^{3+}$ を表わし、x:0.5~1.0、y:0.25~1.0である、以下同じ)で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶の製造法に関する。該板状結晶は陽イオン交換体、陽イオン伝導体、触媒として有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 一般式 $A_xMyTi_z_yO_4$ で示される斜方晶系の層状構造を有する単結晶は、固相反応による合成法では粉体を得られるが、板状の単結晶を製造し得たという報告は見られない。単結晶で板状のものが得られるならば、イオン交換材としてそのままの形状で利用し易いこと、イオン導電体材料としては、層間を2次的にイオンが移動するため板状結晶を積み重ねることにより方位を揃えることができる。

【0003】 本発明は、上記要請に応えるべく、一般式 $A_xMyTi_z_yO_4$ で示される斜方晶系の層状構造を有する板状の単結晶を製造する方法を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、本発明者は、板状単結晶を得るべく原料組成、フラックス組成並びに単結晶育成条件について鋭意研究を重

ねた結果、ここに上記単結晶を容易に合成し得る方法を見出し、本発明を完成したものである。

【0005】 すなわち、本発明は、一般式 $A_2O$  (但し、AはK、Rb又はCsを表わす)で示される酸化物又は加熱により $A_2O$ に分解される化合物と、一般式 $MO$ 又は $M_2O_3$  (但し、Mは $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 又は $Mn^{3+}$ を表わす)で示される酸化物又は加熱により $MO$ 若しくは $M_2O_3$ に分解される化合物と、 $TiO_2$ 又は加熱により $TiO_2$ に分解される化合物とを、一般式 $(A_2O)_a(MO又はM_2O_3)_b(TiO_2)_c$  (但し、a、b、cはそれぞれ0.1~2.0である)で示される組成割合に混合したもの、或いはこれらを固相反応させたものを結晶原料とし、一方、 $MoO_3$ 又は加熱により $MoO_3$ に分解される化合物と、一般式 $A_2O$  (但し、AはK、Rb又はCsを表わす)で示される酸化物又は加熱により $A_2O$ に分解される化合物とを、一般式 $A_2O(MoO_3)_d$  (但し、dは0.5~2.0である)で示される組成割合に混合したものをフラックス原料とし、該結晶原料とフラックス原料をモル百分率で10対90~50対50の割合で混合した混合物を1100~1300℃で加熱熔融し、該熔融体を1000~800℃まで徐冷して板状単結晶に育成することを特徴とする一般式 $A_xMyTi_z_yO_4$  (但し、xは0.5~1.0、yは0.25~1.0である)で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶の製造法を要旨とするものである。

【0006】 以下に本発明における各条件について更に詳細に説明する。

## 【0007】

## 【作用】

【0008】 結晶原料としては、一般式 $A_2O$  (但し、AはK、Rb又はCsを表わす)で示される酸化物又は加熱により $A_2O$ に分解される化合物と、一般式 $MO$ 又は $M_2O_3$  (但し、Mは $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 又は $Mn^{3+}$ を表わす)で示される酸化物又は加熱により $MO$ 若しくは $M_2O_3$ に分解される化合物と、 $TiO_2$ 又は加熱により $TiO_2$ に分解される化合物とを、一般式 $(A_2O)_a(MO又はM_2O_3)_b(TiO_2)_c$  (但し、a、b、cはそれぞれ0.1~2.0である)で示される組成割合に混合したもの、或いはこれらを固相反応させたものを原料とする。

【0009】 ここで、加熱により $A_2O$ に分解される化合物としては、例えば、 $AOH$ 、 $A_2CO_3$ 、 $AHCO_3$ などが挙げられる。 $MO$ 成分は2価の金属酸化物である $MgO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、 $ZnO$ であり、加熱によりこれらに分解される化合物としては、例えば、これらの炭酸塩や水酸化物などが挙げられる。 $M_2O_3$ 成分は3価の金属酸化物である $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Mn_2O_3$ であり、加熱によりこれらに分解される化合物としては、例えば、これらの水酸化物などが挙げられる。 $TiO_2$ 成分はルチル形でもアナターゼ形であってもよく、また非晶

質であってもよい。

【0010】これらの結晶材料の混合又は合成割合は、一般式  $(A_iO)_a(MO \text{ 又は } M_2O_3)_b(TiO_2)_c$  (但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  はモル比でそれぞれ 0.1 ~ 2.0 である) で示される割合である。 $a$ 、 $b$ 、 $c$  の好ましい比率は、 $MO$  の場合は  $a : b : c = 0.5 : 0.5 : 1.5$  であり、 $M_2O_3$  の場合は  $a : b : c = 0.5 : 0.25 : 1.5$  である。ある成分が 0.1 未満であっても、また 2.0 を超えても、別の化合物が優勢的に合成されて、目的とする単一相として合成することはできない。

【0011】フラックス原料としては、 $MoO_3$  又は加熱により  $MoO_3$  に分解される化合物と、一般式  $A_iO$  (但し、 $A$  は  $K$ 、 $Rb$  又は  $Cs$  を表わす) で示される酸化物又は加熱により  $A_iO$  に分解される化合物とを、一般式  $A_iO(MoO_3)_d$  (但し、 $d$  は 0.5 ~ 2.0 である) で示される組成割合に混合したものをフラックス原料とする。

【0012】加熱により  $MoO_3$  に分解される化合物としては、例えば、塩化モリブデン ( $MoCl_5$ )、ヘキサカルボニルモリブデン ( $Mo(CO)_6$ )、酸化モリブデンアセチルアセトネート ( $(CH_3COCHCOCH_3)_2MoCl_2$ ) などが挙げられる。

【0013】結晶原料とフラックス原料は、モル百分率で 10 対 90 ~ 50 対 50 の割合で混合する。好ましくは 30 対 70 の混合割合である。原料結晶の混合割合が 30 未満であると大型結晶が得られるが、コスト高となり、30 を超えると漸次結晶が小さくなる。

【0014】結晶原料とフラックス原料の混合物は 1100 ~ 1300℃ で加熱溶融する。1100℃ 未満では結晶成分の溶解量が少なく、また 1300℃ を超えると揮発量が増大し、製造コストが高くなる。

【0015】次いで、この溶融物を 1000 ~ 800℃ まで徐冷 (例えば、5℃/hr) して板状に結晶成長させる。成長反応は溶解-析出反応であるため、徐冷しないときは板状に成長しないので、徐冷する必要がある。この徐冷は 1000℃ ~ 800℃ まででよく、後は放冷でよい。

【0016】本発明で得られる結晶は、一般式  $A_xM_yTi_{2-y}O_4$  で示される組成の板状単結晶からなり、その構造は特異性がある。 $TiO_4$  八面体が稜共有して  $c$  軸に平行に 2 列が一組になって無限に配列して層状構造の枠組を形成している。層面は (010) 面である。 $M$  金属は  $Ti$  席の一部を置換している。その最大置換率は 50% である。 $M$  金属は  $Ti$  よりも低原子価金属であるため、 $Ti$  席を置換すると陽電荷が不足する。それを調整するため

に  $A$  イオンが層間に配列されると考えることができる。この構造は図に示すとおりである。

【0017】化学量論的組成は、一般式  $A_xM_yTi_{2-y}O_4$  で  $x$  が 1、 $y$  が  $M^{2+}$  で  $x/2$ 、 $M^{3+}$  で  $y=x$  の場合である。通常、 $x$  は 0.7 ~ 0.9 程度の値を示し、平均  $x = 0.8$  であり、これは  $A$  イオンの 5 席中 1 席が空席であることを示す。これは  $A$  のイオン伝導性に寄与するし、 $A$  の他の金属イオンとの互換性にも有効に寄与すると考えられる。

10 【0018】次に本発明の実施例を示す。

【0019】

【実施例】本例は  $K_xMgyTi_{2-y}O_4$  ( $x = 0.8$ 、 $y = 0.4$ ) で示される板状単結晶の合成の例である。

【0020】まず、 $K_2CO_3$ 、 $MgCO_3$  の特級粉末と、 $TiO_2$ 、 $MoO_3$  の純度 99.99% 粉末を用いて ( $K_2O$ )<sub>0.8</sub>、( $MgO$ )<sub>0.4</sub>、( $TiO_2$ )<sub>1.6</sub> のモル比割合の結晶原料に、( $K_2O$ )<sub>1.6</sub>、( $MoO_3$ )<sub>1.6</sub> のモル比割合のフラックス原料粉末を 30 対 70 のモル百分率の割合で混合した。

20 【0021】この混合物 120 g を白金ルツボに充填し、炭化けい素発熱体電気炉を使用して 1150℃ で溶融させた。この温度に約 1 時間保持して飽和状態に溶解した後、4℃/hr の速度で 950℃ まで徐冷した。徐冷後は炉からルツボを取り出し、大気中で室温まで放冷した。ルツボを沸騰水に浸漬し、フラックスを溶解して結晶を分離し、板状結晶を得た。

30 【0022】板状結晶は特異な菱形を呈し、幅 2 ~ 3 mm、長さ 5 mm の面長を有し、厚さ 0.1 ~ 0.5 mm であった。これを粉末にし X 線回折法で同定したところ、目的の結晶であり、格子定数は  $a = 3.8168$  (Å)、 $b = 15.6853$  (Å)、 $c = 2.9797$  (Å) であった。化学分析で組成を調べたところ、 $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$  であった。なお、 $K_2O$  に代えて  $Rb_2O$ 、 $Cs_2O$  を使用したところ、それぞれの金属塩の板状結晶が得られた。

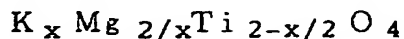
【0023】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、一般式  $A_xM_yTi_{2-y}O_4$  で示される斜方晶系の層状構造を有する板状結晶が得られ、陽イオン交換体、陽イオン伝導体、触媒として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

40 【図 1】

【化 1】



の結晶構造を示す図である。

【図 1】

